I. Über die Kondensation von Chinon und Veratrol.

II. Über die Nitrierung von 4,4'Binaphtondioxyd.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen

vorgelegt von

Paul v. Miller
aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

29:264

Referent: Professor Dr. Rudolf Pummerer.
Dekan: Professor Dr. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

I. Über die Kondensation von Chinon und Veratrol.

Einleitung 5

Durchführung:

A. Darstellung und Beschreibung des Kondensationsproduktes 7

B. Über das Verhalten des Kondensationsproduktes bei Oxydation und Acetylierung 14

Schlußbemerkung 18

II. Über die Nitrierung von 4,4' Binaphtondioxyd.

Einleitung 19

Durchführung:

A. Dinitro 4,4' Binaphtondioxyd 20

B. Reduktion zum Diamino 4,4' Binaphtondioxyd . . 22

C. Versuche zur Darstellung höher nitrierter Derivate des 4,4' Binaphtondioxyds 24

Zusammenfassung 28

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533901_0047

I. Kondensation von Chinon und Veratrol.

Einleitung.

Veranlaßt durch den eigentümlichen, von Pummerer und Binapfel[1]) beschriebenen Reaktionsverlauf jener Friedel-Crafts'schen Synthese — der Phenylierung des Azobenzols durch Benzol mit Aluminiumchlorid — haben Pummerer und Prell[2]) die analoge Einwirkung einfacher Benzolderivate auf Chinon bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid studiert. Sie fanden, daß die Einwirkung der Benzolderivate auf Chinon in gleicher Weise verläuft, wie die eingangs erwähnte Friedel-Crafts'sche Synthese, daß es sich gleichfalls um eine Kernkondensation handelt, bei der zwei Moleküle des Benzolderivats in einen Chinonkern in 2,5 Stellung eintreten. Ihre Versuche berechtigten sie hinsichtlich des Reaktionsverlaufes zu der Auffassung, daß zunächst 1 Molekül des Benzolderivates in den Chinonkern eintritt unter Bildung eines 2-Arylhydrochinons, welches dann zum 2-Arylchinon dehydriert wird. Die Wiederholung des gleichen Vorganges führt über ein 2,5 Diarylhydrochinon unter Verbrauch eines dritten Moleküls Chinon zum 2,5 Diarylchinon, das sie als Endprodukt ihrer Synthese isoliert haben. Die von den beiden Autoren dargestellten und beschriebenen Diarylchinone sind die Einwirkungsprodukte von Benzol, Toluol, Phenol, Anisol auf Chinon. Der Reaktionsverlauf käme darnach für den Fall der Einwirkung von Benzol durch folgendes Schema zum Ausdruck:

1) Ber. 54, 2768 (1921).
2) Ber. 55, III. 3105 (1922).

3 Chinon + 2 Benzol = 2 Hydrochinon + 1 Diphenylchinon.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthese ist in der Folgezeit durch die Arbeiten von Pummerer und seinen Schülern weiterhin gezeigt worden. So haben Pummerer und Dally[3]) die Kondensation von Chinon mit o-Kresol, m-Kresol und Kresol-Äthyläther durchgeführt, Pummerer und Fiedler[4]) die Kondensation mit Xylol, Phenetol und Resorcin, Pummerer und Huppmann[5]) die Kondensation mit Resorcin, Pyrogallol und p-Kresol-Methyläther.

In neuerer Zeit haben derartige Kondensationsprodukte Bedeutung erlangt durch die schönen Untersuchungen über Pilzfarbstoffe von Kögl und Mitarbeitern[6]), die fanden, daß in diesen substituierte 2,5 Diarylchinone vorliegen.

Die bei den genannten Darstellungen aus Phenolen und deren Äthern erzielten Rohausbeuten sind durchaus befriedigend. Meist wurden sie in der Weise erhalten, daß das nur wenige Stunden mit Aluminiumchlorid turbinierte Reaktionsgemisch auf Eis-Salzsäure gegossen wurde. Die Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes jedoch bot in den meisten Fällen erhebliche Schwierigkeiten. Die Ausbeuten an reiner kristallisierter Substanz waren im allgemeinen gering. Am höchsten waren sie bei der Kondensation mit Toluol (22,7 % der Theorie) und Benzol (9,8 % der Theorie).

Bemerkenswert ist ferner, daß das von Pummerer und Prell dargestellte 2,5 Ditolylchinon sowie das von Pummerer und Fiedler dargestellte 2,5-Diphenetylchinon in zwei verschiedenen Kristallformen, — einer gelben und einer roten — auftreten. Dieser interessante Dimorphismus, der keine allgemeine Eigenschaft der Diarylchinone darstellt,

3) Diss. Greifswald [1925].
4) Ber. 60. II. 1439 [1927].
5) Ber. 60. II. 1442 [1927].
6) A. 465, S. 211. [1928].

ist im Verlauf der Arbeiten bisher nur in diesen beiden Fällen beobachtet worden.

Die Möglichkeit, durch weitere Kondensationen erneut auf diesen Dimorphismus zu stoßen und dadurch weitere Klärung über diese Erscheinung zu gewinnen, bot den Anlaß, die Darstellung weiterer Diarylchinone zu versuchen.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Pummerer habe ich die Kondensation von Veratrol mit Chinon bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid bearbeitet. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen seien im Nachfolgenden zusammengestellt.

Durchführung.

A. Darstellung und Beschreibung des Kondensationsproduktes.

Die ersten von mir vorgenommenen Veratrol-Chinon-Kondensationen haben gezeigt, daß an der in den früheren Arbeiten beschriebenen Darstellungsweise gewisse Änderungen vorzunehmen waren, da im Vergleich zu den früher erreichten Rohausbeuten im vorliegenden Falle nur sehr geringe erzielt wurden. Da es von vorneherein nicht ratsam erschien, das Veratrol selbst als Lösungsmittel zu benützen, — eine Methode, die Prell[7]) bei der Kondensation mit Benzol und Toluol erfolgreich angewandt hat, — hielt ich mich anfänglich ganz an den von ihm bei der Phenol- und Anisolkondensation beschrittenen Darstellungsweg, der mit gutem Erfolg Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel benützt. Dieses Lösungsmittel hat auch späterhin bei den analogen Kondensationen stets gute Dienste geleistet. Während aber bei den früheren Kondensationen die Reaktion in der Regel nach 5-stündigem Turbinieren bei 0^0 als beendet angesehen werden konnte, ergab sich, daß nach dieser Zeit in meinem Falle noch außerordentlich viel unverändertes Chinon und Veratrol vorhanden waren. Da dies auch

7) l. c.

noch nach sehr langem Turbinieren der Fall war, ging ich dazu über, die Reaktion bei Zimmertemperatur vor sich gehen zu lassen. Hierbei war jedoch ebenfalls bis zum restlosen Verbrauch der Ausgangsmaterialien eine noch sehr lange Reaktionsdauer erforderlich. Ich habe daher versuchsweise die Kondensation in Äther und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel vorgenommen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg, die Reaktion in kürzerer Zeit beendet zu sehen. Auch Konzentrationsänderungen erwiesen sich in dieser Beziehung als zwecklos.

Nach diesen Vorversuchen zur Kondensation von Veratrol mit Chinon kann ich hinsichtlich der Ausbeute folgende Darstellungsweise als die günstigste angeben:

In 50 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff werden 28,0 gr. Veratrol (2/10 Mol) gelöst und mit einer Suspension von 10,8 gr. (1/10 Mol) trocknem Chinon in 150 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt, und das Gemisch im allseits geschlossenem Gefäß turbiniert. Zweckdienlich benutzt man hierzu eine weithalsige Pulverflasche, die mit einem gutsitzenden Korkstopfen verschlossen wird, durch den ein mit seitlichem Tubus versehenes, weites Glasrohr führt. Durch dieses wird ein mit Quecksilberverschluß arbeitender Rührer eingebaut. Diese Apparatur verhindert den Zutritt von Feuchtigkeit in das Reaktionsgemisch. Hat man die Reaktionsteilnehmer vereinigt und den Rührer in Gang gebracht, so bringt man im Verlauf der ersten halben Stunde 35 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid portionsweise ein. Der Tubus wird dabei stets wieder schnell verschlossen. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, turbiniert man noch 24 Std. weiter, wobei man Sorge trägt, daß die Temperatur des Gemisches sich auf ca. 15° erhält. Das anfänglich orangerote Reaktionsgemisch färbt sich auf Zugabe des Aluminiumchlorids grüngelb und nimmt im Verlauf des Weiterturbinierens eine grünbraune und schließlich violett-braune Farbe an. Äußerlich ist

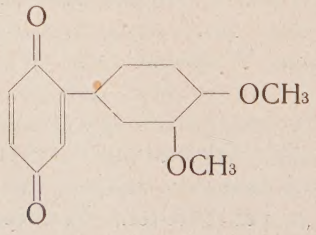
ein scharfer Endpunkt der Reaktion nicht zu erkennen. Nach Beendigung des Rührens zersetzt man das Reaktionsgemisch durch Aufgießen auf Eis-Salzsäure (20%ige HCl), wobei das Produkt in Form braunschwarzer Flocken zur Abscheidung gelangt. Das so erhaltene Rohprodukt enthält infolge der außerordentlichen Reaktionsträgheit noch unverbrauchtes Veratrol, sodaß ich als weitere Neuerung gegenüber früheren Darstellungsweisen das erhaltene Rohprodukt solange mit Wasserdampf destillierte, bis das anfallende Destillat kein Veratrol mehr enthielt. Bei dieser Behandlung wird das anfangs flockige Produkt zähflüssig und hinterbleibt nach dem Erkalten in spröder, glasartiger Form. Das Produkt wird aus dem Destillierkolben in eine Reibschale gebracht, fein verrieben und nochmals mit Wasserdampf destilliert. Die Wiederholung der Wasserdampf-Destillation nach vorhergehender Zerkleinerung hat man so oft vorzunehmen, bis kein Veratrol mehr abgeblasen wird. Zur restlosen Entfernung des Veratrols sind selten mehr als 3 Destillationen erforderlich. Versuche, diesen Veratrolüberschuß auf dem naheliegendsten Wege, nämlich durch Ausziehen mit Lösungsmitteln zu beseitigen, haben sich als unzweckmäßig erwiesen, da hiebei erhebliche Materialverluste eintraten. Das von Veratrol befreite Produkt wird zur Entfernung der noch anhaftenden glühbeständigen, aluminiumhaltigen Verunreinigungen mit Schwefelsäure (1:1) 1 Stunde lang erwärmt. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen erhält man bei sorgfältigem Arbeiten 8,6 g Reaktionsprodukt, entsprechend 70 % der Theorie.

Das Produkt stellt sich als ein rotbraunes, amorphes Pulver dar, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Während es in Petroläther nahezu unlöslich ist, zeigt es sich, daß es in den meisten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Alkohol und Äther teilweise löslich ist. Das Lösungsvermögen der einzelnen Lösungsmittel ist verschieden. Während Chloroform

die Substanz nahezu restlos zu lösen vermag, bleiben in den anderen Lösungsmitteln auch bei längerem Extrahieren im Soxhlet beachtenswerte Mengen ungelöst. Diese partielle Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie auch der Umstand seines undefinierten Schmelzpunktes, legt die Vermutung nahe, daß es sich in dem Rohprodukt nicht um einen einheitlichen Körper handeln kann.

Ich habe versucht aus dem Rohprodukt irgendwelche kristallisierende Anteile zu gewinnen. Jedoch waren alle in dieser Richtung von mir unternommenen Versuche vergebens. Aus den genannten Lösungsmitteln kam die Substanz, selbst bei langsamsten Abkühlen, stets wieder in amorpher Form zur Abscheidung, und auch dann, wenn ich, um eine gewisse Einheitlichkeit von vorneherein zu gewährleisten, nur eine bestimmte Fraktion in Lösung brachte. Nach langen vergeblichen Bemühungen in dieser Richtung blieb mir schließlich kein anderer Weg als die Reinigung des Rohproduktes durch Umfällung vorzunehmen. Diese verläuft am besten wenn man die 4—5 %ige Chloroformlösung unter gutem Umrühren in viel (4—5fache Menge) getrockneten, niedrigsiedenden (Sdp. > als 40°) Petroläther einlaufen läßt, wobei das Produkt in schönen, braunen Flocken nahezu quantitativ zur Abscheidung gelangt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Petroläther mehrfach gewaschen und durch 6 std. Belassen an der Hochvakuumpumpe bei gelindem Erwärmen von den letzten Spuren flüchtiger Lösungsmittel befreit.

Zur Analyse habe ich das Produkt einer zweiten Umfällung unterworfen. Die nachstehenden Werte



zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den Werten, die sich für das Mono-Veratryl-Chinon berechnen.

Ber. für Mono-Veratryl-Chinon: $C_{14}H_{12}O_4$:
C = 68,85 %, H = 4,92 %, O = 26,23 %.
0,1203 g Subst. : 0,3035 g CO_2, 0,0512 g H_2O;
Gef.: C = 68,81 %, H = 4,76 %, O = 26,43 %.
0,1134 g Subst. : 0,2858 g CO_2, 0,0484 g H_2O;
Gef.: C = 68,73 %, H = 4,76 %, O = 26,51 %.

Obwohl die Analysen brauchbare Übereinstimmung mit diesen theoretisch begründbaren Werten zeigen, gab das Verhalten der Substanz Anlaß, an seiner Einheitlichkeit zu zweifeln. Nicht nur die teilweise Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mußte in diesem Sinn gedeutet werden, sondern auch das Verhalten gegen verdünntes Alkali, worin die Substanz ebenfalls teilweise löslich war. Das reine Mono-Veratryl-Chinon dürfte in Alkali nicht sofort löslich sein, sondern allenfalls unter Zersetzung. Auch das geringe Kristallisationsvermögen des gewonnenen Produktes wäre bei solcher Formel schwer zu erklären. Um für die Weiteruntersuchung ein gereinigtes Produkt in Händen zu haben, bei dem die Annahme der Einheitlichkeit weitgehender gerechtfertigt ist, habe ich daraufhin nur den in Aceton löslichen Anteil des Rohproduktes durch Umfällung seiner Chloroformlösung mit Petroläther gereinigt. Auch dieses Produkt war nicht zur Kristallisation zu bringen.

Die Analyse dieses Produktes lieferte Werte, die gleichfalls mit denen des Mono-Veratryl-Chinons übereinstimmten.

Ber. f. $C_{14}H_{12}O_4$: C = 68,85 %, H = 4,92 %, O = 26,23 %.
0,1286 g Subst. : 0,3244 g CO_2, 0,0565 g H_2O;
Gefunden: : C = 68,85 %, H = 4,91 %, O = 26,29 %.

Eine in Nitrobenzol vorgenommene kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 473, der übereinstimmen würde mit einem Dimeren des vermuteten Körpers, wofür sich der Wert von 488

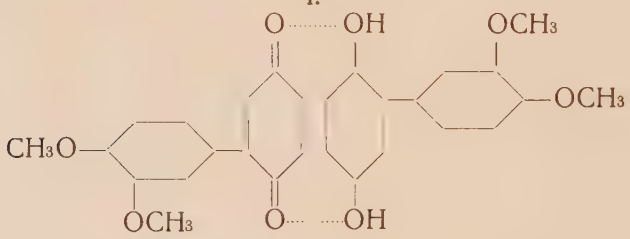
berechnen würde.

0,1760 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol (K = 7,07):
$\Delta = 0{,}146^0$; M = 473.

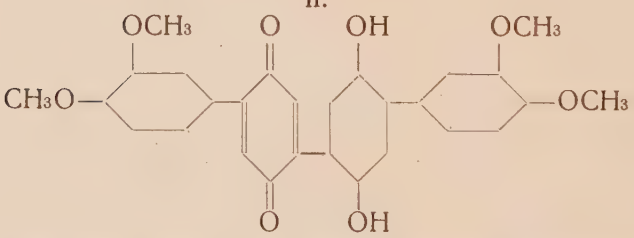
Ber. f. $C_{28}H_{24}O_8$: M = 488.

Wenn man nach diesem Befund den Versuch unternimmt, eine Konstitutionsformel aufzustellen, wird man das Vorliegen eines Chinhydrons (Formel I) in Betracht ziehen dürfen oder eines Körpers, der durch Kernkondensation beider Oxydationsstufen entstanden ist (Formel II).

I.



II.



Die Möglichkeit der Bildung eines Chinhydrons wäre durch die Analogien mit den Ergebnissen der früheren Arbeiten durchaus nicht von der Hand zu weisen. Die Kondensation von Resorcin mit Chinon führte in guter Ausbeute zu dem dunkelgefärbten, alkalilöslichen Di-Resorcyl-Chinhydron[8]). Wie die nachstehende Übersicht zeigt, passen aber meine sämtlichen Verbrennungen sehr genau auf einen Körper der Formulierung II, sodaß man dieser den Vorzug geben dürfte.

Formel I.: C = 68,57 %, H = 5,31 %, O = 26,12 %.
Formel II.: C = 68,85 %, H = 4,92 %, O = 26,23 %.
Gef. Werte: C = 68,80 %, H = 4,91 %, O = 26,29 %.

8) Pummerer und Huppmann, Ber. 60. 1447. [1927.]

C = 68,81 %, H = 4,76 %, O = 26,43 %.
C = 68,73 %, H = 4,76 %, O = 26,51 %.

Die Alkalilöslichkeit und die dunkle Farbe meines Produktes würde keiner der beiden Auffassungen widersprechen. Da jedoch durch die Erfolglosigkeit meiner Kristallisationsbemühungen die Einheitlichkeit des amorphen Produktes nicht mit Sicherheit ausgesprochen werden kann, ist das letzte Wort in dieser Frage noch nicht gesprochen. Nach Art der Darstellung ist die Möglichkeit der Abspaltung von Methylgruppen nicht ausgeschlossen; sodaß der analytische Befund auch durch das Vorliegen eines komplizierten Gemisches verschiedenster Di-Aryl-chinone erklärt werden könnte. Diese Deutung erscheint mir indessen nicht sehr wahrscheinlich, da das Durchschnittsmolekulargewicht erheblich hinter dem gefundenen Wert zurückbleiben müßte[9]).

Aus der partiellen Löslichkeit allein auf das Vorliegen eines Gemisches zu schließen, ist, da es sich hier lediglich um amorphe Körper handelt und deren Lösungsgeschwindigkeit ja von der Teilchengröße abhängig ist, m. E. nicht angängig. Dafür, daß hier derartige Vorgänge mit im Spiele sind, spricht auch die Beobachtung, daß bei der Extraktion des gereinigten Produktes mit Benzol im Soxhlet ein Punkt, von dem ab nichts mehr in Lösung geht, nie erreicht wird.

Bei meinen Versuchen, das in der oben beschriebenen Weise mit Aceton gereinigte Produkt

9) Zur Klärung dieser Frage hat nach Abschluß meiner Untersuchungen Herr Dr. Reißinger im hiesigen Laboratorium eine Methoxylbestimmung nach der Methode von Zeisel ausgeführt, an einem in gleicher Weise gewonnenen Produkt, welches jedoch nicht ganz rückstandfrei war. Der dabei gefundene Wert von 20 % Methoxylgehalt nähert sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Produkt nicht rückstandfrei war, dem Wert von 25 % Methoxylgehalt, der sich für den Körper der Formulierung II berechnet. Es liegt somit kein Grund vor, eine Abspaltung von Methylgruppen in bedeutsamen Umfang für gegeben zu erachten.

zur Kristallisation zu bringen, zeigte es sich, daß es in Benzol nur teilweise löslich war. Die Analyse des benzollöslichen Anteils, in welchem man, da die Einheitlichkeit des gereinigten Produktes noch in Frage zu ziehen war, eine einheitliche, kristallisationsbefähigte Verbindung vielleicht noch vermuten konnte, ergab genau die gleichen Werte, wie sie für das Aceton gereinigte Produkt d. i. benzollöslicher und benzolunlöslicher Anteil, gefunden wurden.

6,906 mg Subst. : 17,356 mg CO_2, 3,100 mg H_2O;
Gefunden: : C = 68,54%, H = 5,02%, O = 26,44%.
Ber. f. $C_{11}H_{12}O_4$: C = 68,85%, H = 4,92%, O = 26,23%;

Ein kristallisiertes Produkt war aus der Benzollösung auch nicht zu erhalten. Das zur Ausscheidung gelangende ist nach wie vor amorph und ist, isoliert, im Aussehen dem gereinigten Produkt völlig gleich.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Versuche das in guter Ausbeute erhaltene Kondensationsprodukt zur Kristallisation zu bringen, erfolglos waren, beschritt ich mit dem gleichen Hauptziel den Weg, durch Oxydation einerseits und Reduktion mit gleichzeitiger Acetylierung andererseits zu kristallisierten Körpern zu gelangen. Um das Ergebnis vorweg zu nehmen, sei gesagt, daß diese Hoffnung nicht in Erfüllung ging.

B. Über das Verhalten des Kondensationsproduktes bei Oxydation und Acetylierung.

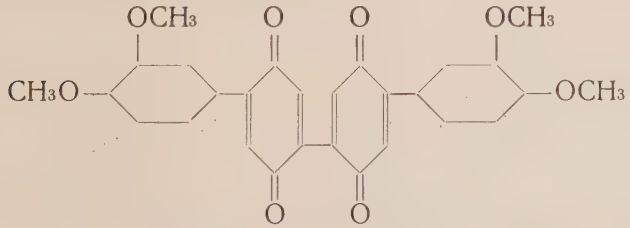
Die Oxydation des braunen Kondensationsproduktes gelang nach einigen vergeblichen Versuchen durch Kochen mit Bleidioxyd in benzolischer Lösung Erfolglos waren Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessig, sowie mit Eisenchlorid in Eisessig. Bemerkenswert ist, daß auch Benzochinon, welches bei analog gebauten Kondensationsprodukten als Oxydationsmittel gute Dienste geleistet hat, hier

versagte, bemerkenswert insofern, als in dem Versagen des Benzochinons als Oxydationsmittel vermutlich die Begründung dafür liegt, daß das Kondensationsprodukt, wie es den Anschein hat, eine dem Mono-Veratryl-Chinon näherstehende Verbindung ist.

Zur Darstellung des Oxydationsproduktes verfuhr ich in der Weise, daß ich 1 g des gereinigten Kondensationsproduktes in 75 g Benzol löste, mit 0,7 g Bleidioxyd versetzte und eine halbe Stunde unter Rückfluß kochte. Aus dem hellrot gefärbten Filtrat schied sich das Oxydationsprodukt als ziegelroter Niederschlag ab. Das Produkt ist nicht kristallin. Es ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, leicht löslich in Eisessig, Pyridin und Anilin, während Chlorbenzol und Benzol in der Kälte wenig in der Wärme gut lösen. In schwachem Alkali ist das Oxydationsprodukt im Gegensatz zu dem nicht oxydierten Kondensationsprodukt unlöslich, ebenso in Natriumcarbonat. Stärkeres Alkali bewirkt auch hier Lösung. Einen deutlichen Schmelzpunkt besitzt der Körper nicht; bei 153° beginnt er unter Zersetzung zu sintern. Die Analyse zeigte folgende Werte:

0,1104 g Subst. 0,2788 g CO_2; 0,0458 g H_2O;
Gefunden: : C = 68,89%, H = 4,65%, O = 26,46%.

Für einen Körper nachfolgender Formulierung würde sich berechnen:



$C_{28}H_{22}O_8$: C = 69,13%, H = 4,53%, O = 26,34%.

Das sind Werte, die mit den gefundenen soweit übereinstimmen, daß nach der Entstehungsweise des Produktes der Annahme einer derartigen Formulierung nichts im Wege steht.

Da das Produkt auch durch wiederholtes Umlösen nicht kristallin zu erhalten war, habe ich das Studium der Oxydation nicht weiter fortgesetzt.

Die Hoffnung, aus dem Kondensationsprodukt ein eventuell kristallisationsbefähigtes Acetylderivat zu erhalten, schien nach einigen Vorversuchen im Reagensglas dann am größten, wenn man die Acetylierung unter gleichzeitiger Reduktion vornimmt. Während bei der Acetylierung ohne Reduktion stets Produkte erhalten werden, die sich in ihrer Farbe und ihrem äußeren Habitus von dem Kondensationsprodukt kaum unterscheiden, entsteht bei gleichzeitiger Reduktion ein hellgelb gefärbtes Produkt. Dieser Befund und die mangelnde Klarheit über die Einheitlichkeit des amorphen Kondensationsprroduktes selbst, gebe die Erklärung, weshalb ich auf das Studium der Acetylierung ohne Reduktion keine weitere Zeit verwendet habe. Auch dem Körper, den man bei der Reduktion des gereinigten Kondensationsproduktes mit Zinkstaub und Eisessig erhält ohne Acetylierung, bin ich nicht weiter nachgegangen, da hier die Möglichkeit, einen kristallisierten Körper zu erhalten, ebenso gering erschien, wie sich dies bei der Oxydation herausgestellt hat .Ich vermag darüber nur zu berichten, daß, wenn man das in Essigsäure gelöste Kondensationsprodukt längere Zeit mit Zinkstaub kocht, nach dem Abfiltrieren ein heller, rötlicher Niederschlag zur Abscheidung gelangt, der unter der Einwirkung der Luft rasch dunkel wird. Dieses Nachdunkeln ist zweifellos auf Autoxydation zurückzuführen, da der Körper unter Kohlensäure aufbewahrt, seine helle Farbe beibehält.

Die Darstellung des gelben Acetylderivats erfolgt am besten in der Weise, daß man 0,5 g des gereinigten Kondensationsproduktes in 20 g Essigsäureanhydrid löst. Die braunrote Lösung wird mit einigen ccm Eisessig, 1,5 g wasserfreiem Natrium-

acetat und 1 g Zinkstaub versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Farbe der Lösung geht dabei bald in zitronengelb über. Nachdem man vom Zinkstaub abfiltriert hat, gießt man die gelbe Lösung in viel Wasser, wobei das Produkt in schönen, gelben Flocken zur Abscheidung gelangt. Obwohl bei dieser Darstellungsweise bereits nach kurzer Zeit die anfänglich rotbraune Lösung hellgelb geworden ist, muß man dennoch einige Zeit kochen, da sonst das gewonnene Reduktionsprodukt, wohl infolge ungenügender Acetylierung, genau wie das reine Reduktionsprodukt, luftempfindlich ist. Derartige Produkte färben sich nach der Isolierung an der Luft rasch dunkel. Das gelbe Acetylierungsprodukt ist in Alkali unlöslich. In Benzol ist es leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Alkohol löst, i. d. Wärme leicht, i. d. Kälte schwer. Es gelingt jedoch nicht, auf diesem Weg ein kristallisiertes Produkt zu erhalten. Die Gelbfärbung dieses durch Acetylierung erhaltenen Produktes war unerwartet und bemerkenswert. Durch Kochen mit Tierkohle war eine Aufhellung der Farbe nicht herbeizuführen. In fast farbloser Form erhält man das Produkt jedoch, wenn man durch Abkühlen seiner alkoholischen Lösung eine stets gelbgefärbte Vorfällung zur Abscheidung bringt und nach dem Abfiltrieren dieser Fällung, die nunmehr fast farblose Alkohollösung mit Wasser versetzt. Dabei bildet sich eine milchige Trübung, die sich nach einiger Zeit als weißer flockiger Niederschlag zu Boden setzt. Da ich damit ein fast farbloses Acetylierungsprodukt erhielt, habe ich von der analytischen Untersuchung des gelben Acetylierungsproduktes Abstand genommen. Die Elementaranalyse jenes hellgefärbten Fällungsproduktes zeigte hingegen nicht die Werte, die sich für ein Acetylderivat der erwarteten Zusammensetzung berechnen. Nimmt man an, daß infolge der reduzierenden Acetylierung 4 Acetylgruppen in das Molekül des auf S. 12 formulierten Kondensationsproduktes eintreten, müßte ein Körper der folgenden Zusammensetzung entstehen.

$C_{36}H_{34}O_{12}$: C = 65,65 %, H = 5,17 %, O = 29,18 %.

Das von mir isolierte Produkt zeigt nach einer Mikroanalyse, die mir Herr Dr. Rieche liebenswürdiger Weise ausgeführt hat, Werte, die sich auch mit denen eines anderen auf einfache Weise entstandenen Acetylproduktes nicht in Einklang bringen lassen.

3,912 mmg Subst. : 9,591 mg CO_2, 2,143 mg H_2O;
Gef.: C = 68,38 %, H = 6,27 %, O = 25,35 %.

Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt der Körper nicht, bei 79° beginnt er zu sintern, bei 101—102° schmilzt er nieder.

Im Hinblick auf die Unsicherheit der Kenntnis der Konstitution des Kondensationsproduktes möchte ich von der Erörterung eventuell möglicher, komplizierter Reaktionsverläufe, welche die Entstehung eines Acetylderivates der gefundenen Zusammensetzung erklären würde, absehen. Aus demselben Grunde habe ich auch, nach der Erkenntnis, daß das Acetylprodukt nicht in normaler Weise entsteht, und aus diesem Grunde auf die Konstitution des Ausgangsmaterials nur unsichere Rückschlüsse gestatten würde, im Hinblick auf das eigentliche Ziel meiner Arbeit, wie es in der Einleitung zum Ausdruck kommt, die Untersuchungen über diese Reaktion an dieser Stelle abgebrochen.

Schlußbemerkung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Reaktionsverlauf, wie ihn Pummerer und seine Mitarbeiter bei derartigen Chinon-Kondensationen festgestellt haben, im Falle des Veratrols anormal ist. Wohl erhält man ein Produkt, dessen Analysendaten mit denen des Mono-Veratryl-Chinon übereinstimmen und dem nach einer Molekulargewichtsbestimmung die doppelte Molekulargröße der genannten Verbindung zuzukommen scheint. Die absolute Kristallisationsunfähigkeit des Produktes sowie seiner Derivate erschwert die Reinigung und Konstitutionsaufklärung der Reaktionsprodukte, sodaß die auf Seite 12 gegebene Formulierung mit allem Vorbehalt gegeben sei.

II. Nitrierung des Binaphtondioxyds.

Einleitung.

Nachdem im Jahre 1924 Pummerer, Prell und Riecke[1]) ein brauchbares Verfahren zur Herstellung des Binaphtylendioxyds gefunden hatten, waren die Wege zur Untersuchung seiner Derivate geöffnet. Nach der Vorschrift erhält man das Produkt mit etwa 50 %iger Ausbeute, wenn man das Kupfersalz des β-Binaphtols längere Zeit auf 280—290° erhitzt, in besserer Ausbeute noch, wenn man β-Binaphtol mit Kupferoxyd bei Gegenwart von wenig Nitrobenzol schmilzt. Diese Verfahren sind allen früher beschriebenen Bildungsweisen hinsichtlich der Ausbeute weit überlegen[2]).

Von Pummerer und seinen Mitarbeitern wurde in der Folgezeit gezeigt, daß das Binaphtylendioxyd nitriert[3]) und phtaloyliert[4]) werden kann. Die von Pummerer und Krüdener[5]) studierte Oxydation führte zu der Feststellung, daß sie so geleitet werden kann, daß dabei ein rotes und ein braunes Chinon des Binaphtylendioxyds entsteht, denen nach ihren Untersuchungen die nachfolgenden Strukturbilder zuzuweisen sein dürften. Die letztgenannten Autoren haben fernerhin auch die Dibromide der beiden Chinone darstellen können. Im nachfolgenden sei über meine Versuche berichtet, die dem

1) Patentanmeldung vom 2. XII. 1924.

2) Bünzli u. Decker, Ber. 38, 3269 (1905). — Pummerer u. Frankfurter, Ber. 47, 1483 und 1492 (1914). — H. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chemie 37, 797 (1924).

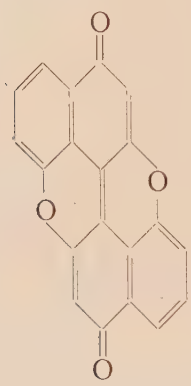
3) K. Pfeiffer, Diss. Erlangen, 1927.

4) W. Tuchmann, Diss. Erlangen, 1928.

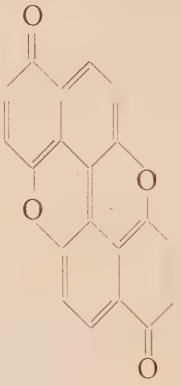
5) Krüdener, Diss. Erlangen, 1927.

Studium der Nitrierbarkeit des braunen 4.4' Binaphtondioxyds und den auf diesem Wege zugänglichen Produkten galten.

Strukturformeln des Binaphtondioxyds:



4.4' Chinon (braun)



5.5' Chinon (rotviolett)

Durchführung.

A. Dinitro 4.4' Binaphtondioxyd ($C_{20}H_6O_8N_2$).

Einige Vorversuche, die A. Rieche im hiesigen Laboratorium über die Nitrierbarkeit des 4.4' Binaphtondioxyds angestellt hat, hatten gezeigt, daß die Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure der verschiedensten Konzentrationen zu einem kristallisierten Nitroprodukt führt, welches nach den von mir ausgeführten Analysen einheitlich und als das Dinitroderivat des 4.4' Binaphtondioxyds anzusprechen ist. Die Vorversuche hatten ferner gezeigt, daß durch milde Nitrierung ein Mono-Nitroderivat, wie es K. Pfeiffer[6]) bei schwacher Nitrierung des Binaphtylendioxyds erhalten hatte, hier nicht zu fassen ist. Ebenso sind Produkte mit mehr als 2 Nitrogruppen durch Nitrierung mit gewöhnlicher Salpetersäure, auch mit konzentrierter, nicht erhältlich. Am bequemsten, — in ca. 70 %iger Ausbeute —, stellt man das Dinitro-Binaphtondioxyd nach fol-

6) Diss. Erlangen, 1927.

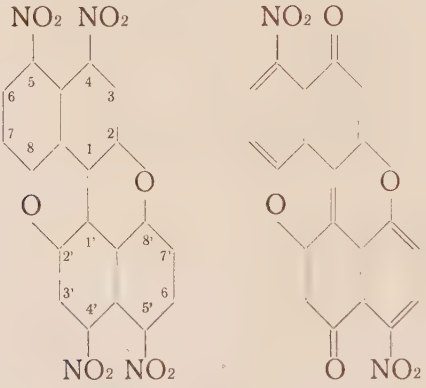
gender Vorschrift dar: 16 g des feingepulverten Chinons werden in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler mit 200 ccm 50 %iger Salpetersäure übergossen. Man läßt den Ansatz zunächst in der Kälte einige Zeit stehen und erhitzt hierauf zum Sieden. Nach zweistündigem Kochen fügt man noch 120 ccm Säure zu und kocht weitere 2 Stunden. Die ursprüngliche rotbraune Farbe des suspendierten Chinons geht bei dieser Behandlung in braun über. Nach dem Erkalten fügt man das doppelte Volumen Wasser dazu und saugt ab. Aus Nitrobenzol umkristallisiert erhält man die Nitro-Verbindung einheitlich kristallisiert. Die Kristalle zeigen äußerlich grünlich-schillernden Metallglanz und stellen sich unter dem Mikroskop in Form von orangeroten, vorwiegend quadratischen Platten mit schiefer Auslöschung dar. Die Elementaranalyse zeigt, daß hier die Dinitro-Verbindung des 4.4' Binaphtondioxyds vorliegt:

0,0996 g Subst. : 0,2185 g CO_2, 0,0152 g H_2O;
0,1004 g „ : 6,1 ccm N_2 (735,2 mm, 17°).

Gef. C = 59,8 %, H = 1,7 %, N = 6,95 %;
Ber. f. $C_{20}H_6O_8N_2$: C = 59,7 %, H = 1,5 %, N = 6,97 %;

Einen definierten Schmelzpunkt zeigt die Dinitroverbindung nicht, bei einer Temperatur höher als 360° tritt ohne vorheriges Schmelzen Verkohlung ein. Das beste Lösungsmittel ist Nitrobenzol, weniger gut löst Pyridin, noch weniger Benzol und seine Homologen. Alkohol und Aceton lösen etwas, Ligroin und Petroläther überhaupt nicht. Über die Stellung der beiden Nitrogruppen lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen keine bestimmten Angaben machen. Die Nitrierung des Binaphtylendioxyds, die von K. Pfeiffer durchgeführt wurde und hier vielleicht zum Vergleich herangezogen werden kann, lieferte bei Anwendung von Nitriersäure ein Tetra-Nitroderivat, während schwächere Nitrierungsmethoden die Isolierung der Mono-, der Di- und Tri-Nitroverbindung gestatteten. Höhere Nitroverbindungen konnte Pfeiffer nicht erhalten,

woraus er folgerte, daß das System des Binaphtylendioxyds 4 bevorzugte Angriffspunkte für die Salpetersäure bietet, die er in den Stellungen 4,5 und 4', 5' erblicken zu können glaubt (Formel I). Der Umstand, daß die Nitrierung des 4.4' Binaphtondioxyds, bei dem ja die 4.4'-Stellungen besetzt sind, selbst bei starker Nitrierung zu einem Dinitroderivat führt, spricht zum mindesten für die teilweise Richtigkeit der Pfeiffer'schen Auffassung. Aus Analogiegründen wäre das Dinitro-Binaphtondioxyd dann als eine 5.5' Dinitroverbindung zu formulieren (Formel II).



B. Reduktion zum Diamino-Binaphtondioxyd ($C_{20}H_{10}O_4N_2$).

Das Dinitrobinaphtondioxyd läßt sich leicht zu der entsprechenden Amino-Verbindung reduzieren:

10 g der Dinitro-Verbindung werden in 1700 ccm Wasser suspendiert und nach Zugabe von 60 g Natriumhydrosulfit und 200 ccm 20 %iger Natronlauge solange zum Sieden erhitzt, bis eine hellgelbe Lösung entstanden ist. Wesentlich ist dabei, daß der Zusatz des Alkali nach der Zugabe des Hydrosulfits zu erfolgen hat, da die Nitroverbindung gegen Alkali ziemlich empfindlich ist. Aus der rasch heiß abgesaugten, zitronengelben Küpe kristallisiert beim

Erkalten die Leukoverbindung des Diamino-Binaphtondioxyds in Form von gelbgefärbten Nadeln aus. Den zugrundeliegenden grünlichblauen Küpenfarbstoff erhält man in analysenreiner Form, wenn man die durch Dekantieren mit kaltem Wasser gereinigte Leukoverbindung in viel warmes Wasser gibt und mehrere Stunden Sauerstoff hindurchleitet. Der Farbstoff ist in Alkohol, Benzol, Petroläther unlöslich, Nitrobenzol, Chlorbenzol und Eisessig schwer löslich, auch in Pyridin ist die Verbindung schwer löslich; sie läßt sich aber daraus im Soxhlet umkristallisieren. Man erhält den Farbstoff dann in Form von blaugrünen Nadeln, die indigoblauen Oberflächenglanz zeigen. Die Elementaranalyse des blauen Farbstoffs ergab die für das Diamino-Binaphtondioxyd geforderten Werte:

0,1191 g Subst. : 0,3057 g CO_2, 0,0334 g H_2O;
0,1315 g „ : 0,3 ccm N_2, (728 mm, 15°);
Gefunden : C = 70,00%, H = 3,14%, N = 8,03%.
Ber. f. $C_{20}H_{10}O_4N_2$: C = 70,17%, H = 2,92%, N = 8,19%.

Die Darstellung des Benzoylderivates stieß auf unerwartete Schwierigkeiten. Wurde die Substanz nach der Methode von Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und Alkali behandelt, so trat keine Reaktion ein. Auch die Abänderung des Verfahrens durch Anwendung von Pyridin führte nicht zum Ziele. Erst die Verschärfung der Methode, — Kochen mit Benzoylchlorid —, führt hier eine Reaktion herbei.

Man löst 2 g Diamino-Binaphtondioxyd in der Wärme in 60 g Benzoylchlorid auf und erhitzt die blaugefärbte Lösung zum Sieden, bis ihr Farbton rein rotviolett geworden ist. Das ist nach etwa 5 Minuten der Fall. Hierauf gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und erwärmt längere Zeit, bis alles Benzoylchlorid zersetzt ist. Man dekantiert vom Rückstand ab und kocht ihn mehrfach — stets nach vorhergehender Zerkleinerung — mit Wasser aus. Die letzten Reste der Benzoesäure entfernt man

durch Waschen mit 5 %iger Sodalösung. Das blauviolettgefärbte Reaktionsprodukt erhält man aus Nitrobenzol umkristallisiert in Form blaugefärbter Nadeln. Die Elementaranalyse des Körpers jedoch zeigt, daß in ihm das normalerweise erwartete Benzoylderivat nicht vorliegt.

0,1113 g Subst. : 0,2910 g CO_2, 0,0300 g H_2O;
0,1073 g „ : 5,2 ccm N_2, (737,2 mm, 19°);
Gefunden: C = 71,30 %, H = 3,02 %, N = 5,49 %.
Ber. f. $C_{34}H_{18}O_6N_2$: C = 74,18 %, H = 3,27 %, N = 5,09 %.

Wohl scheinen danach 2 Benzoylgruppen in das Molekül eingetreten zu sein, jedoch nicht ohne daß das Stamm-Molekül dabei eine Aufspaltung erfahren hat. Eine derartige Deutung des Befundes scheint mir nach den Ergebnissen, die das Studium der höheren Nitroderivate brachte, am wahrscheinlichsten.

C. Versuche zur Darstellung höher nitrierter Derivate des 4.4' Binaphtondioxyd.

K. Pfeiffer[7]) hatte beim Studium der Nitrierung des Binaphtylendioxyd als höchstnitriertes Derivat das Tetra-Nitrobinaphtylenoxyd in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Nach einer Patentanmeldung aus dem Jahre 1926[8]) war es dem Japaner Jinkich Jnouye jedoch gelungen, durch ein sehr robustes Nitrierungsverfahren — er kochte 50 Stunden mit konzentrierter Salpetersäure — ein Hexanitroderivat darzustellen, dessen Existenz durch Versuche von A. Rieche, der das Verfahren der Patentschrift nacharbeitete, bestätigt wurde. Nach diesen Beobachtungen war auf Grund der vielfachen zwischen dem Binaphtylendioxyd und dem Binaphtondioxyd bestehenden Analogien die Möglichkeit zu untersuchen, ob die Anwendung stärkster Nitrierungsverfahren ebenfalls die Einführung zweier weiterer Nitrogruppen in den Kern des Bi-

7) L. c.

8) D. R. P. Anmeldung des Japaners Jinkichi Jnouye, Sendai, Miyagi, Japan.

naphtondioxyds gestattet. Der Versuch ergab, daß dies auf dem Weg, den der Japaner mit Erfolg beschritten hatte, nicht gelingt. Kocht man das Binaphtondioxyd längere Zeit unter Rückfluß mit konzentrierter Säure, dann wird der Körper vollkommen zerstört, ein Prozeß, der ungefähr nach 30 Stunden beendet ist. Das Reaktionsgemisch ist nach dieser Kochzeit vollkommen klar geworden. Der oxydative Abbau, der sich dabei vollzieht, scheint jedoch über rotgefärbte Nitroprodukte zu führen, denn man beobachtet, daß der in der Salpetersäure suspendierte Körper nach mehrstündiger Kochzeit einen rotbraunen Farbton annimmt, der dem Dinitro-Binaphtondioxyd nicht zukommt. Ließ dieser Versuch die Existenz höher nitrierter Produkte vermuten, so zeigt er doch, daß dieser Weg, ihrer habhaft zu werden, wenig Aussicht bot, da sich das längere Kochen des Reaktionsgemisches, daß die Bildung jenes roten Körpers mit befriedigender Ausbeute herbeiführen könnte, durch den einherschreitenden oxydativen Abbau verbietet.

Die Einwirkung von Nitriersäure, die ich daraufhin vornahm, führte zu folgender Beobachtung: Läßt man eine Lösung von 3 g 4.4' Binaphtondioxyd in 120 ccm Nitriersäure (1:1) 12 Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich daraus ein braunrotgefärbter Körper in guter Ausbeute aus, der aus Nitrobenzol umkristallisiert werden kann. Dabei erhält man ihn selbst bei langsamster Abkühlung stets nur in winzig kleinen, rotbraungefärbten quadratischen Kristallen. Die Elementaranalyse dieses Körpers zeigt annähernd die Werte, die sich für ein Trinitro-Binaphtondioxyd berechnen.

0,1188 g Subst. : 0,2356 g CO_2, 0,0178 g H_2O;
0,1090 g „ : 9,3 ccm N_2, (745 mm, 20°);
Gefunden : C = 54,08%, H = 1,68%, N = 9,75%.
Ber. f. $C_{20}H_5O_{10}N_3$: C = 53,7%, H = 1,1%, N = 9,4%.

Erwärmt man diesen Körper mit wenig Anilin, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung, aus der man nach Verdünnen mit Benzol durch Zugabe von Pe-

troläther ein grünes Produkt fällen kann. In der gleichen Weise erhält man mit Dimethylanilin und Chinolin rotgefärbte, mit Toluidin und Xylidin olivgrüne Produkte. Die eingangs beschriebene Dinitro-Verbindung des 4.4' Binaphtondioxyds gibt diese Reaktionen nicht. Das erinnert daran, daß Trinitro-Binaphtylendioxyd von warmer Natronlauge allmählich gelöst wird, das Dinitroderivat dagegen nicht.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure. Behandelt man das Dinitro-Binaphtondioxyd mit viel (ca. der 20fachen Menge) rauchender Salpetersäure, so tritt augenblicklich eine tief dunkelrot-violette Lösung ein, aus der durch Verdünnen Wasser rotgefärbte Produkte in guter Ausbeute gefällt werden können. Läßt man die Säure nur 10 Minuten lang einwirken, und nimmt dann unter guter Kühlung die Ausfällung vor, so erhält man ein zinnoberrot gefärbtes Produkt, welches aus Nitrobenzol in einheitlicher kristallisierter Form erhalten werden kann. Aus seiner Analyse, sowie aus seinem Verhalten gegen Lösungsmittel geht hervor, daß es sich noch um die Dinitro-Verbindung handelt.

0,1131 g Subst. : 0,2452 g CO_2, 0,0170 g H_2O;
0,1138 g „ : 7,1 ccm N_2, (744 mm, 20°);
Gefunden : C = 59,65 %, H = 1,69 %, N = 7,12 %.
Ber. f. $C_{20}H_6O_8N_2$: C = 59,7 %, H = 1,5 %, N = 6,97 %;

Der einzige äußere Unterschied zwischen diesem Präparat und dem durch Kochen mit 50 %iger Salpetersäure erhaltenen Dinitroderivat besteht in seiner Kristallform. Während das nach der früheren Darstellung erhaltene, aus Nitrobenzol in Form vorwiegend quadratischer Platten zur Abscheidung kam (vgl. S. 21), erhält man das mit rauchender Salpetersäure darstellbare Dinitroderivat aus Nitrobenzol in Form orangerot gefärbter, vorwiegend parallelogrammförmiger Kristalle mit schiefer Auslöschung. Vielleicht ist die andere Ausbildung der Kristalle durch eine geringfügige Beimengung verursacht.

Wenn man die tiefdunkelrotviolette Färbung des Binaphtondioxyds oder dessen Dinitroderivat in rauchender Salpetersäure jedoch längere Zeit —

mindestens 12 Stunden — sich selbst überläßt, dann scheiden sich daraus große, rote Kristalle mit grünem, metallischem Oberflächenglanz aus, die nach vorsichtigem Auswaschen der anhaftenden Salpetersäure folgende Elementaranalyse ergaben:

0,1176 g Subst. : 0,2024 g CO_2, 0,0100 g H_2O;
0,1112 g „ : 11,3 ccm N_2, (738,5 mm, 9,5°);
Gefunden : C = 46,94%, H = 0,95%, N = 11,94%.
Ber. f. $C_{20}H_4O_{12}N_4$: C = 48,8%, H = 0,8%, N = 11,38%.

Der Vergleich mit den Werten, die sich für das Tetra-Nitroderivat berechnen, zeigt, daß in dieser Verbindung ein merklich über die Tetrastufe hinaus nitriertes Derivat des 4.4' Binaphtondioxyd vorliegen müßte, wenn der Kern des Binaphtondioxyd intakt geblieben wäre. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein (s. Tabelle). Die Analyse wird also wohl so zu deuten sein, daß der zweifellos erfolgte Eintritt einer 4. Nitrogruppe durch einen Eingriff in den Kern des Binaphtondioxyd erkauft ist, wie der geringere C-Gehalt zeigt. Die Verbindung zeigt gegenüber aromatischen Basen das gleiche Verhalten, wie das aus Nitriersäure gewonnene Trinitrobinaphtondioxyd. Man erhält mit arom. Basen genau wieder rot- bezw. grüngefärbte Verbindungen, deren Erforschung hier Klarheit bringen könnte. Die Aufklärung dürfte zweifellos eine reizvolle Aufgabe sein, es lag jedoch nicht im Rahmen meiner Versuche, die Bildungsmöglichkeit höher nitrierter Derivate des 4.4' Binaphtondioxyds zu prüfen.

In schwachem Alkali (2%ig) ist der Tetranitrokörper in der Kälte merklich löslich. Die gleiche Eigenschaft finden wir bei dem mit Nitriersäure erhaltenen Produkt, nicht aber bei den beiden Dinitroderivaten. In verdünntem Ammoniak (12%ig) ist von den vier dargestellten Verbindungen jedoch lediglich die letztbeschriebene merklich löslich, woaus ich, im Hinblick auf das Verhalten gegen Alkali, folgern möchte, daß der Eingriff in das Kernsystem bei der langen Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein stärkerer ist, als bei der Behandlung mit

Nitriersäure, wo ein solcher zur Erklärung der etwas abweichenden Analysendaten wohl in Betracht gezogen werden darf. Diese Folgerung stünde mit dem analytischen Befund durchaus im Einklang.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in glatter Nitrierreaktion das Dinitro 4.4' Binaphtondioxyd in guter Ausbeute zu erhalten ist. Mit Nitriersäure entsteht ein Produkt, dessen Analyse dem Trinitro-Binaphtondioxyd sehr nahe kommt. Meine Versuche, noch weitere Nitrogruppen in das sonst intakte Molekül einzuführen, hatten keinen vollen Erfolg, sondern zeigten, daß das Skelett des Binaphtondioxyd als Chinon gegen starke Nitrierungsmittel empfindlicher ist, als das des Binaphtylendioxyds, welches die Einführung von 6 Nitrogruppen gestattet.

Herrn Professor Pummerer möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung der beiden Themen meinen ergebensten Dank aussprechen, Herrn Dr. A. Rieche für die Ausführung einiger Mikroelementaranalysen.

Tabelle

über das Verhalten der Nitroverbindungen des 4.4' Binaphtondioxyds gegen Alkali und organische Basen.

Verhalten gegen Alkali	Dinitroverbindung (mit 50% HNO_3 erhalten)	Trinitroverbindung (m. Nitriersäure erhalten)	Tetranitroverbindung (m. rauch. HNO_3 erhalten)
Ammoniak 12%ig	i.d.K. unlöslich „ „W. „	i.d.K. fast unlösl. leichte Gelbfärb. i.d.W. dunkelbr. Färbung	i.d.K. deutl.braun rote Lösung i.d.W. dunkelbraune Färbung b.Ansäuern d.kalten Lösg. m. HCl rotviol. Flocken
Natriumcarbonat 1%ig	i.d.K. unlöslich „ „W. „	i.d.K. unlöslich „ „W. dunkelbr. Färbung	i.d.K. unlöslich „ „W. dunkelbr. Färbung
NaOH 1%ig	i.d.K. unlöslich „ „W. dunkelbr. Färbung	i.d.K. etw. lösl. i.d.W. dunkelbr. Färbung	i.d.K. etw. lösl. i.d.W. dunkelbr. Färbung
NaOH 2%ig	i.d.K. unlöslich „ „W. dunkelbr. Färbung	i.d.K. merkl. lösl. i.d.W. dunkelbr. Färbung	i.d.K. stark lösl. i.d.W. dunkelbr. Färbung
NaOH 5%ig	i.d.K. merkl. lösl. „ „W. dunkelbr. Färbung	i.d.K. stark lösl. i.d.W. dunkelbr. Färbung	i.d.K. stark lösl. i.d.W. dunkelbr. Färbung

Verhalten gegen organische Basen	Dinitroverbindung	Trinitroverbindung	Tetranitroverbindung
Anilin	i.d.K. rotviolette Lösung i.d.W. keine Veränderung	i.d.K. rotviolette Lösung i.d.W. Farbenumschlag n. grün aus m. Benzol verd. Lösung d. Petroläther: grünes Produkt	Verhalten gleich wie bei Trinitroverbindung
Dimethylanilin	i.d.K. rotviolette Lösung i.d.W. keine Veränderung	i.d.K. rotviolette Lösung i.d.W. rote Lösung; aus m. Benzol verd. Lösung d. Petroläther: rotes Produkt	Verhalten gleich wie bei Trinitroverbindung
Toluidin und Xylidin	i.d.K. violettbr. Lösung i.d.W. keine Veränderung	i.d.K. braune Lösung i.d.W. Farbenumschlag n. grün; aus mit Benzol verd. Lösung d. Petroläther: olivgrünes Produkt	Verhalten gleich wie bei Trinitroverbindung
Pyridin	i.d.K. hellbraune Lösung, die schon i.d.K. rasch dunkelbr. wird i.d.W. keine Veränderung	i.d.K. gleich wie bei Dinitroverbindung i.d.W. Zersetzung unt. Schwarzbr.-färbung	Verhalten gleich wie bei Trinitroverbinduug

Lebenslauf.

Ich, Paul v. Miller, wurde am 22. März 1888 als Sohn des Kgl. Professors a. D. und Erzbildners Dr. h. c. Fritz v. Miller und seiner Gattin Rosine, geb. Sedlmayr in München geboren. Ich besuchte das Humanistische Gymnasium zu München, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Jahre 1908 immatrikulierte ich mich an der Universität München und studierte bis 1909 Chemie, welches Studium ich mit dem I. Verbandsexamen unterbrach.

Von 1910 bis 1911 diente ich als Einjährig-Freiwilliger im 4. Chevauleger-Regiment in Augsburg. Ab 1911 widmete ich mich dem Studium der Medizin; das Physikum bestand ich Ostern 1914. Im Heeresdienst war ich vom 3. August 1914 bis 2. Dezember 1918. Im April 1920 legte ich das medizinische Staatsexamen an der Universität München ab. Die Approbation erhielt ich am 10. Juni 1921. Im Juni 1922 promovierte ich an der Universität München auf Grund der Arbeit: „Über Cholesterinstoffwechsel und seine Beziehung zur Gallensäureausscheidung". Ab Winter-Semester 1922 setzte ich meine früher abgebrochenen chemischen Studien wieder fort, bestand im Mai 1925 das II. Verbandsexamen und promovierte im Mai 1929 an der Universität Erlangen auf Grund der vorliegenden Arbeit.

Die chemischen Studien wurden unterbrochen durch eine $4\frac{1}{2}$ monatliche Tätigkeit als ordentlicher Assistent an der Medizinischen Klinik zu Erlangen.